

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-124056

(43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

C23C 16/40

H01G 4/33

H01G 4/30

(21)Application number : 10-299538

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 21.10.1998

(72)Inventor : TAKESHIMA YUTAKA

(54) THIN-FILM LAMINATED CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin-film laminated capacitor which shows satisfactory characteristics in when it also uses for an electrode base metal material which is comparatively inexpensive, and has low resistivity, and a manufacturing method of the capacitor.

SOLUTION: A dielectric thin film of this thin-film laminated capacitor contains reduction preventing agent and acceptor in main component shown by $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ (where $0 \leq x \leq 1$). In a manufacturing method of the thin-film laminated capacitor, a first process forming an electrode thin film formed of a metal thin film which has one of Cu, Al and Ni as the main component on a substrate, a second process forming a dielectric thin film, where reduction preventing agent and acceptor are contained in the main component represented by $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ (where $0 \leq x \leq 1$) on the electrode thin film by using a CVD (chemical vapor deposition) method, a third process which repeats the first and the second processes at least two times, and a fourth process for forming an external electrode electrically connected with the electrode thin film are included.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the thin film multilayer capacitor containing two or more electrode thin films formed on both sides of two or more dielectric thin films by which the laminating was carried out, and said dielectric thin film on the substrate and said substrate, and the external electrode electrically connected to said electrode thin film Said dielectric thin film is a thin film multilayer capacitor characterized by containing the reduction inhibitor and the acceptor in the principal component expressed with $\text{TiO}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3$ (however, $0 \leq x \leq 1$).

[Claim 2] It is the thin film multilayer capacitor according to claim 1 which said reduction inhibitor is calcium ion and is characterized by said acceptor being Mn ion.

[Claim 3] The thin film multilayer capacitor according to claim 2 with which the content of calcium atom when making the metal atom whole quantity into 100% is 0.25-5-mol %, and the content of Mn atom is characterized by 0.25-5-mol being %.

[Claim 4] Said electrode thin film layer is a thin film multilayer capacitor according to claim 1 to 3 characterized by being formed with either Cu, aluminum or nickel.

[Claim 5] The 1st process which forms an electrode thin film on a substrate, and on said electrode thin film, with a CVD method The 2nd process which forms the dielectric thin film which comes to contain a reduction inhibitor and an acceptor in the principal component expressed with TiO_3 (however, $0 \leq x \leq 1$), $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)$ The manufacture approach of a thin film multilayer capacitor including the 3rd process which repeats said 1st and 2nd processes twice [at least] or more, and the 4th process which forms the external electrode electrically connected to said electrode thin film.

[Claim 6] Said dielectric thin film is the manufacture approach of the thin film multilayer capacitor according to claim 5 which dissolves a CVD raw material in an organic solvent, and is formed by carrying out decomposition oxidization with an oxidizing agent after introducing into a carburetor and evaporating.

[Claim 7] The manufacture approach of the thin film multilayer capacitor according to claim 6 characterized by changing the ratio of the amount of CVD raw materials and the amount of oxidizing agents which were dissolved in the organic solvent during said dielectric thin film formation.

[Claim 8] The manufacture approach of the thin film multilayer capacitor according to claim 7 characterized by making small the ratio expressed with said amount of oxidizers / amount of raw materials in early stages of dielectric thin film formation compared with it or subsequent ones.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The invention in this application relates to comparatively mass small thin film multilayer capacitor and its small manufacture approach especially about a thin film multilayer capacitor and its manufacture approach, for example.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the field of electronic parts, much more miniaturization and high-performance-izing of a capacitor etc. are desired in connection with the densification of a circuit. Conventionally, the stacked type ceramic condenser was manufactured by the following manufacture approaches. That is, electrode paste is first printed on the ceramic student sheet cut into predetermined magnitude, after baking, after desiccation, after performing sticking by pressure etc. in piles, this raw sheet was cut into further predetermined magnitude, and was calcinated, it applied, and it could be burned and external electrode paste was used as the product. However, when a laminating ceramic condenser was produced by the above-mentioned approach, it was more nearly impossible than ceramic raw material powder to have made a dielectric layer thin, in addition from the problem of the short-circuit by the defect of a dielectric layer, or an electrode piece, in the present condition, it was difficult to produce a dielectric layer with a thickness of 3 micrometers or less, and there was a limitation in a miniaturization and large-capacity-izing of a stacked type ceramic condenser.

[0003] In order to solve this problem, the manufacture approach of the stacked type ceramic condenser which produces a dielectric part by the sputtering method is proposed (JP,56-144523,A). Here, they are aluminum $2O_3$, SiO_2 , TiO_2 , and $BaTiO_3$. The approach of producing a thin film and an electrode by the sputtering method is indicated. however, aluminum $2O_3$, SiO_2 , and TiO_2 etc. -- since the dielectric constant of the ingredient itself is low, when it is going to raise the capacity as a capacitor, it is necessary to make thickness very thin, and leakage current, withstand voltage, etc. have a problem in the dependability as an electron device.

[0004] on the other hand -- $BaTiO_3$ others -- $SrTiO_3$, TiO (Ba, Sr) $_3$, $PbTiO_3$, $Pb(Zr, Ti) O_3$, and $Pb(Mg, Nb) O_3$ etc. -- although the dielectric constant as an ingredient is high, in order to obtain a high dielectric constant in the state of a thin film, a dielectric needs to form membranes by the hyperoxia part draft, and it needs to raise the crystallinity of a thin film. for this reason -- general -- chemical vacuum deposition (it abbreviates to CVD hereafter) -- to produce an oxide thin film by law, the sputtering method, etc., it is necessary to use oxidation-resistant high noble-metals electrodes, such as Pt and Ir However, since these electrode materials are expensive, the rate of the electrode material expense occupied to a thin film multilayer capacitor becomes high, and a manufacturing cost will rise. Moreover, since the specific resistance is 2 to 6 times higher compared with Au, Ag, Cu, aluminum, etc., if electrode layer thickness becomes small, resistance will become high, and when it is going to use these noble metals by the RF 1MHz or more, they also have the problem that loss becomes large under the effect of the resistance component.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to solve the above-mentioned problem, Cu, aluminum, etc. are comparatively cheap as an electrode, and it is possible to use the electrode material of a small base metal of specific resistance. However, if an oxide dielectric thin film is formed by the elevated temperature and the hyperoxia part draft on the metal thin film, oxidation of an electrode will take place and electrode resistance

will become large as a result. When this oxidization progresses, exfoliation of the polar zone arises and it stops furthermore, functioning as a multilayer capacitor. On the other hand, if the oxygen tension at the time of membrane formation is made low so that these metals may not oxidize in order to prevent oxidation of an electrode, dielectric characteristics will deteriorate. This is because the oxygen hole concentration in the film increases. Furthermore, if membranes are formed by the hypoxia part draft using a CVD method by using the compound containing the organic substance as a raw material, depending on conditions, carbon will remain in a dielectric thin film, and membranous dielectric characteristics will be degraded remarkably.

[0006] So, the main purpose of the invention in this application is comparatively cheap, and also when the small base-metal ingredient of specific resistance is used for an electrode, it is offering the thin film multilayer capacitor which demonstrates a good property, and its manufacture approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In the thin film multilayer capacitor containing two or more electrode thin films with which the invention in this application was formed on both sides of two or more dielectric thin films by which the laminating was carried out, and a dielectric thin film on the substrate and the substrate, and the external electrode electrically connected to the electrode thin film A dielectric thin film is a thin film multilayer capacitor characterized by containing the reduction inhibitor and the acceptor in the principal component which has the perovskite structure expressed with $\text{TiO}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3$ (however, $0 \leq x \leq 1$). In the thin film multilayer capacitor concerning the invention in this application, a reduction inhibitor is calcium ion and, as for an acceptor, it is desirable that it is Mn ion. Moreover, in the thin film multilayer capacitor concerning the invention in this application, the content of calcium atom when making the metal atom whole quantity into 100% is 0.25-5-mol %, and it is desirable that the content of Mn atom is 0.25-5-mol %. Furthermore, as for an electrode thin film layer, in the thin film multilayer capacitor concerning the invention in this application, it is desirable to be formed with either Cu, aluminum or nickel.

[0008] Moreover, the invention in this application is a CVD method the 1st process which forms an electrode thin film on a substrate, and on an electrode thin film. The 2nd process which forms the dielectric thin film which comes to contain a reduction inhibitor and an acceptor in the principal component expressed with TiO_3 (however, $0 \leq x \leq 1$), $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)$ It is the manufacture approach of a thin film multilayer capacitor including the 3rd process which repeats the 1st and 2nd processes twice [at least] or more, and the 4th process which forms the external electrode electrically connected to the electrode thin film. In the manufacture approach of the thin film multilayer capacitor concerning the invention in this application, after a dielectric thin film's dissolving a CVD raw material in an organic solvent, introducing it into a carburetor and evaporating it, it is desirable to be formed by carrying out decomposition oxidation with an oxidizer. Moreover, in the manufacture approach of the thin film multilayer capacitor concerning the invention in this application, it is desirable to change the ratio of the amount of CVD raw materials and the amount of oxidizers which were dissolved in the organic solvent during dielectric thin film formation. Furthermore, in the manufacture approach of the thin film multilayer capacitor concerning the invention in this application, it is desirable to make small the ratio of the amount of oxidizers / the amount of raw materials in early stages of dielectric thin film formation compared with it or subsequent ones.

[0009] The above-mentioned purpose of the invention in this application, the other purposes, the description, and an advantage will become still clearer from detailed explanation of the gestalt of implementation of the following invention performed with reference to a drawing.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is the sectional view solution Fig. showing an example of the thin film multilayer capacitor of this invention. The thin film multilayer capacitor 10 contains a substrate 12. On a substrate 12, the laminating of two or more oxide dielectric thin film layer 14 and electrode layers 16a, 16b, 16c, and 16d is carried out by turns, and the layered product is formed. The electrode layers 16a-16d of the thickness direction both sides of each oxide dielectric thin film layer are pulled out by the both ends of the cross direction of a substrate 12 by turns, and are connected to two external electrodes 18. When using base metal as a charge of electrode layer 16a-16d material, there is usually un-arranging [for which an electrode layer oxidizes with the oxidizer for carrying out decomposition oxidation of the organic compound which is a CVD raw material] at the time of oxide dielectric membrane formation. In order to prevent this oxidation, a dielectric thin film can be obtained by making small the ratio expressed with the amount of oxidizers / the amount of raw

material solution installation in early stages of membrane formation, without making an electrode layer front face into an oxidizing atmosphere. However, if the dielectric thin film produced in this condition has many oxygen defects and they remain as it is, good dielectric characteristics are not obtained. Then, by enlarging the ratio expressed with the amount of oxidizers / the amount of raw material solution installation, after a dielectric thin film turns into continuation film, while forming a dielectric film with few oxygen defects, the good oxide dielectric thin film layer 14 of dielectric characteristics can be obtained by oxygen diffusion to an initial membrane formation layer. However, in thin film layered product production expressed with the oxide dielectric / electrode by CVD in a hypoxia part draft, oxygen is hard to be supplied to the dielectric layer already formed in the case of up dielectric layer membrane formation, and an oxygen defect tends to be made as a result. Then, the increment in this oxygen defect can be prevented by adding calcium as a reduction inhibitor to a dielectric layer. Moreover, by adding Mn as an acceptor to a dielectric layer, the charge near [which remained] an oxygen defect is compensated and good dielectric characteristics and a leak property can be acquired.

[0011] (Example 1) Cu was chosen as an electrode material and TiO₃ (it abbreviates to BST hereafter) was chosen as oxide dielectric materials (Ba, Sr). The sputtering method is used as the production approach of an electrode thin film, and it is MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) as the production approach of an oxide dielectric thin film. Law was used. Drawing 2 is the illustration Fig. showing MOCVD system 20 used in this example. This MOCVD system 20 contains the raw material container 22 which stores the raw material solution beforehand adjusted to the single solution. A raw material solution is sent to the positive crankcase ventilation valve as a carburetor 26 through the liquid massflow controller (MFC) 24. Moreover, Ar gas is fed through MFC36 from the upstream of a carburetor 26. The pressure of the upstream of a carburetor 26 is adjusted by 900 - 1000Torr. The raw material evaporated with the carburetor 26 is conveyed in a reaction chamber 28. The raw materials which were not evaporated are collected by the non-heating drain tank 30. The reaction chamber 28 is attracted by the vacuum pump 32. A trap 34 is connected to a vacuum pump 32. The following procedures performed membrane formation. First, the MgO substrate with a thickness of 200 micrometers was prepared and half cutting of the part shown with the broken line of drawing 3 was carried out using the dicing saw from the opposite side of a membrane formation side to a depth of 100 micrometers. Next, the metal mask was given on the MgO substrate 12, and with a thickness [of the pattern shown in drawing 3 using RF magnetron sputtering equipment] of 20nm Cu thin film 16a was formed (pattern **). Next, the BST thin film 14 as a dielectric layer was produced all over substrate 12 using MOCVD system 20. The membrane formation conditions at this time are shown in Table 1, and the concrete raw material concentration of them is shown in Table 2. It is O₂ of 500CCM (a part for / [cc]) until the thickness of BST amounts to about 50nm. It is O₂ of 2000CCM until it forms membranes by the flow rate and the total thickness of BST results in about 250nm after that. Membranes were formed by the flow rate. 70 minutes was taken to reach about 250nm of thickness after that on condition that Table 1 and a sample number 1, for 25 minutes until it reached about 50nm of thickness. With other samples, membrane formation time amount was changed in proportion to the inverse number of Ti raw material concentration. In addition, in front Naka, DPM is the abbreviation for dipivaloyl methane and phen is the abbreviation for a phenanthroline.

[0012]

[Table 1]

Ba原料	Ba (DPM) , (phen) ,
Ba原料濃度	$1.014 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
Sr原料	Sr (DPM) , (phen) ,
Sr原料濃度	$2.53 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
Ti原料	Ti (i-OC ₂ H ₅) , (DPM) ,
Ti原料濃度	$8.00 \sim 9.60 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
Ca原料	Ca (DPM) ,
Ca原料濃度	$0 \sim 1.60 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
Mn原料	Mn (DPM) ,
Mn原料濃度	$0 \sim 1.20 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
溶媒	エチレングリコールモノブチルエーテル(トキシエタノール)
キャリアガス (Ar) 流量	500 CCM
酸化剤	O ₂
O ₂ 流量	500又は2000 CCM
気化器温度	250℃
成膜温度	850℃
原料溶液注入速度	0.4 cc/分
成膜チャンバー圧力	5 Torr

[0013]

[Table 2]

試料番号	Ba原料濃度	Sr原料濃度	Ti原料濃度	Ca原料濃度	Mn原料濃度
1*	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.00×10^{-3}	0	8.00×10^{-3}
2*	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	0
3	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	3.20×10^{-5}
4	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	8.16×10^{-5}
5	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	3.20×10^{-4}
6	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	8.16×10^{-4}
7*	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	1.20×10^{-3}
8	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.32×10^{-3}	3.20×10^{-5}	8.32×10^{-3}
9	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.40×10^{-3}	4.00×10^{-4}	8.40×10^{-3}
10	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.80×10^{-3}	8.00×10^{-4}	8.80×10^{-3}
11*	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	9.60×10^{-3}	1.60×10^{-3}	9.60×10^{-3}

各原料濃度は mol/l, *印は本発明の範囲外

[0014] next, the same as the thickness of BST in Cu thin film 16b of the pattern which uses a metal mask on a BST membrane formation side, and is shown in drawing 4 -- 250nm formed membranes (pattern **). Furthermore, 200nm Cu thin film 16c of the pattern shown on it at drawing 5 was formed (pattern **). And again, BST was formed all over the substrate and 16d of 250nm of Cu thin films of the pattern shown in drawing 6 below was formed (pattern **). The BST/Cu layered product to which these procedures were repeated as follows and the 11-layer laminating of the BST was carried out was obtained.

[Table 3]

試料番号	Ba (mol%)	Sr (mol%)	Ti (mol%)	Ca (mol%)	Mn (mol%)
1 *	29.2	19.8	50.5	0	0.5
2 *	28.8	20.0	50.2	1.0	0
3	28.9	19.9	50.0	1.0	0.2
4	29.1	19.6	49.8	1.0	0.5
5	28.5	19.3	49.3	1.0	1.9
6	27.5	18.8	47.8	0.9	5.0
7 *	26.7	17.8	47.0	0.9	7.6
8	29.4	19.8	50.1	0.2	0.5
9	28.1	19.0	49.9	2.5	0.5
10	26.6	18.1	49.8	5.0	0.5
11 *	23.8	16.0	49.8	9.9	0.5
12 *	29.0	19.6	49.9	1.0	0.5
13 *	29.0	19.5	50.0	1.0	0.5

[Table 4]

試料番号	静電容量(nF)	$\tan \delta$ (%)	リーク電流 (A)	BDV (V)	ショート率 (%)
1 *	160	17.9	5.1×10^{-7}	19	30
2 *	130	2.3	9.0×10^{-8}	12	15
3	134	1.9	1.1×10^{-8}	17	5
4	137	2.0	4.3×10^{-9}	20	0
5	128	2.4	6.2×10^{-9}	22	0
6	114	2.2	5.0×10^{-9}	18	10
7 *	61	2.5	1.2×10^{-8}	30	20
8	139	2.9	1.2×10^{-8}	17	10
9	112	1.9	8.9×10^{-9}	21	0
10	104	2.4	1.0×10^{-8}	17	0
11 *	83	2.2	9.8×10^{-9}	20	20
12 *	288	30.5	1.3×10^{-4}	15	55
13 *	29	18.2	3.2×10^{-7}	>50	65

*印は本発明の範囲外

[0020] If attached to the sample which is presentation within the limits of the invention in this application, more than electrostatic-capacity:100nF, less than δ :3% of $\tan(s)$, less than [leakage current:12nA], more than breakdown voltage (BDV):17V, and the good property of 10% or less of rates of short were shown. However, when calcium was not added, $\tan\delta$ went up remarkably. Moreover, when Mn was not added, leakage current went up triple figures. Furthermore, electrostatic capacity was set to less than 100 nFs when more calcium or Mn than 5% were added. Moreover, it is O₂ at the time of BST membrane formation. When a flow rate was not changed, although electrostatic capacity rose, with the sample fixed to 500CCM, $\tan\delta$ and leakage current went up remarkably. With the sample fixed to 2000CCM, by the sample more than a moiety, exfoliation was able to arise and was not able to measure (in Table 4, this was also included in the rate of short). What has been measured had very low electrostatic capacity. Thus, according to this example, a property good about the thin film multilayer capacitor which consists of an oxide dielectric thin film layer of 0.5 micrometers or less of thickness and an electrode layer of 0.5 micrometers or less of thickness it is cheap and using the low metal electrode of specific resistance can be acquired.

[0021] (Example 2) aluminum was chosen as an electrode material and BST was chosen as oxide dielectric materials. The membrane formation procedure is the same as that of an example 1. The raw material concentration Table 5 and of them with concrete BST membrane formation conditions is as in Table 6.

[0022]

[Table 5]

Ba原料	Ba (DPM) , (phen) ,
Ba原料濃度	8.91×10^{-3} mol/l
Sr原料	Sr (DPM) , (phen) ,
Sr原料濃度	2.49×10^{-3} mol/l
Ti原料	Ti (i-OC ₂ H ₅) , (DPM) ,
Ti原料濃度	$8.00 \sim 9.60 \times 10^{-3}$ mol/l
Ca原料	Ca (DPM) ,
Ca原料濃度	$0 \sim 1.60 \times 10^{-3}$ mol/l
Mn原料	Mn (DPM) ,
Mn原料濃度	$0 \sim 1.20 \times 10^{-3}$ mol/l
溶媒	エチレングリコールモノブチルエーテル(ブトキシエタノール)
キャリアガス (Ar) 流量	500 CCM
酸化剤	O ₂
O ₂ 流量	500又は2000 CCM
気化器温度	250℃
成膜温度	600℃
原料溶液注入速度	0.4 cc/分
成膜チャンバー圧力	5 Torr

[0023]

[Table 6]

試料番号	Ba原料濃度	Sr原料濃度	Ti原料濃度	Ca原料濃度	Mn原料濃度
14*	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.00×10^{-3}	0	8.00×10^{-3}
15*	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	0
16	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	3.20×10^{-3}
17	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	8.16×10^{-3}
18	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	3.20×10^{-3}
19	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	8.16×10^{-3}
20*	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	1.20×10^{-3}
21	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.32×10^{-3}	3.20×10^{-5}	8.32×10^{-3}
22	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.40×10^{-3}	4.00×10^{-4}	8.40×10^{-3}
23	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.80×10^{-3}	8.00×10^{-4}	8.80×10^{-3}
24*	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	9.60×10^{-3}	1.60×10^{-3}	9.60×10^{-3}

各原料濃度は mol/l, *印は本発明の範囲外

[0024] Moreover, like the case of an example 1, the raw material solution of a sample number 17 is used, and it is O₂ at the time of BST membrane formation. The sample (sample number 25) which fixed the flow rate to 500CCM, and the sample (sample number 26) fixed to 800CCM were also produced, respectively. When the component analysis by ICP was performed about the obtained layered product, it turned out that the dielectric section is a presentation (only metallic element) shown in Table 7.

[0025]

[Table 7]

試料番号	Ba (mol%)	Sr (mol%)	Ti (mol%)	Ca (mol%)	Mn (mol%)
14*	29.8	19.5	50.2	0	0.5
15*	29.4	19.3	50.3	1.0	0
16	29.7	19.2	49.9	1.0	0.2
17	29.1	19.6	49.8	1.0	0.5
18	28.8	19.1	49.1	1.0	2.0
19	27.8	18.4	47.9	0.9	5.0
20*	27.1	17.8	46.5	0.9	7.7
21	29.8	19.6	49.9	0.2	0.5
22	28.5	18.6	50.0	2.4	0.5
23	26.9	17.8	49.8	5.0	0.5
24*	23.9	15.7	49.9	10.0	0.5
25*	29.1	19.4	50.0	1.0	0.5
26*	29.4	19.3	49.8	1.0	0.5

*印は本発明の範囲外

[0026] The result of having measured the electrical property of a thin film multilayer capacitor is shown in Table 8. The Measuring condition is the same as that of the case of an example 1.

[0027]

[Table 8]

試料番号	静電容量(nF)	$\tan \delta$ (%)	リーク電流 (A)	BDV (V)	ショート率 (%)
14*	147	22.3	2.3×10^{-7}	28	40
15*	107	1.5	5.1×10^{-8}	14	10
16	105	2.3	7.8×10^{-8}	20	5
17	105	1.6	6.6×10^{-8}	22	5
18	97	1.9	9.0×10^{-8}	23	0
19	93	2.2	7.1×10^{-8}	22	5
20*	47	2.1	1.0×10^{-8}	30	15
21	110	2.1	1.1×10^{-8}	21	0
22	96	2.5	6.3×10^{-8}	21	5
23	91	2.3	8.5×10^{-8}	25	5
24*	44	2.0	1.2×10^{-8}	25	25
25*	208	32.8	8.9×10^{-8}	35	40
26*	22	25.7	8.9×10^{-8}	>50	70

*印は本発明の範囲外

[0028] If attached to the sample which is presentation within the limits of the invention in this application, more than electrostatic-capacity:90nF, less than $\tan \delta$:3% of $\tan \delta$, less than [leakage current:11nA], more than BDV:20V, and the good property of 5% or less of rates of short were shown. However, when calcium was not

added, δ went up remarkably. Moreover, when Mn was not added, leakage current went up triple figures. Furthermore, electrostatic capacity was set to less than 50 nF when more calcium or Mn than 5% were added. Moreover, it is O₂ at the time of BST membrane formation. When a flow rate was not changed, although electrostatic capacity rose, with the sample fixed to 500CCM, δ and leakage current went up remarkably. The sample fixed to 800CCM had the high rate of short, and what has been measured had very low electrostatic capacity. Thus, the same effectiveness as an example 1 can be acquired also in this example. Moreover, it is also the same as when nickel is used as an electrode material.

[0029] The combustion equation Ba () of a raw material solution [C₁₁H₁₉O₂] 2 2 (C₁₂H₈ N₂)+58O₂ -> BaO+46CO₂+27H₂ O+2N₂Sr(C₁₁H₁₉O₂)2 2 (C₁₂H₈ N₂)+58O₂ -> SrO+46CO₂+27H₂ O+2N₂Ti₂ () (i-OC three H7) [C₁₁H₁₉O₂] 2+42O₂ -> TiO₂+28CO₂ + 26H₂ O Ca (C₁₁H₁₉O₂)2 + If it thinks from 30O₂ -> CaO+22CO₂+19H₂ O 2Mn(C₁₁H₁₉O₂)3+179/2O₂ -> MnO₂+66CO₂+57H₂ O six H₁₄O₂+17/2O₂ -> 6CO₂+7H₂ O In order to carry out the perfect combustion of the raw material solution, supposing deposition of a solution does not increase by the dissolution of a raw material in approximation ** -- {-- 1000+ [x0.4/] (0.4x0.90075)/(specific gravity of C₆H₁₄O₂) 118.17 (1.014x10⁻²x58+2.53x10⁻³x58+8.16x10⁻³x42+1.60x10⁻⁴x30+8.16x10⁻⁵x179/4) (Molecular weight of C₆H₁₄O₂) x17 / 2}x 22400= 590cm³/a part -- O₂ It is needed. Therefore, at an above-mentioned example, it is O₂ the early stages of BST membrane formation. Although an oxygen defect has much BST which the flow rate runs short of about 15%, consequently is generated, oxidation of Cu and aluminum which are an electrode is not produced. O₂ after BST becomes the continuation film The film with few oxygen defects is obtained without spreading oxygen on the BST film with many oxygen defects, and oxidizing an electrode as a result at the same time the film with few oxygen defects will generate, if it is superfluous.

[0030] In addition, although two examples were shown here, the invention in this application is not limited to this. For example, it is O₂ at the time of BST membrane formation. If a flow rate is not changed but the raw material solution amount of supply is changed, the ratio expressed with the amount of oxidizers / the amount of raw material solution installation can be changed, and the same effectiveness will be acquired. Moreover, it is also possible to increase further the ratio expressed with the amount of oxidizers / the amount of raw material solution installation of a BST membrane formation anaphase. In this case, what is necessary is just to change the thickness of the initial film, in order to make it an electrode not oxidize. Moreover, the same effectiveness will be acquired, if reducing gas is introduced into a reaction chamber with oxidation gas even when not using an organic solvent. Although MgO was used also about the substrate in order to raise analysis precision in the example, substrates of arbitration, such as a glass-ceramics substrate, an alumina substrate, and a YSZ substrate, can be chosen. Furthermore, the manufacture approach concerning the invention in this application is applicable also to manufacture of the electron device which has other thin film layered product structures.

[0031]

[Effect of the Invention] According to the invention in this application, it is comparatively cheap, and also when the small base-metal ingredient of specific resistance is used for an electrode, the thin film multilayer capacitor which demonstrates a good property, and its manufacture approach can be acquired.

[Translation done.]

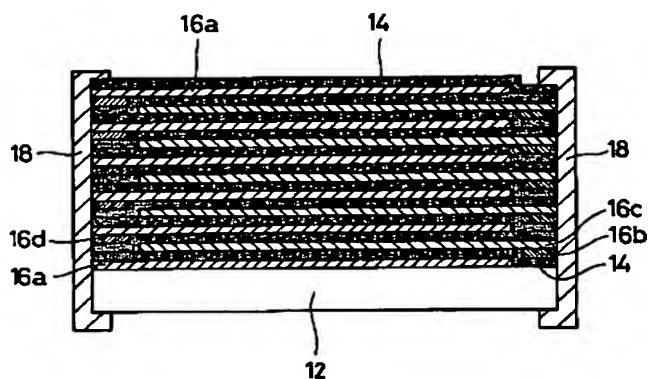
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

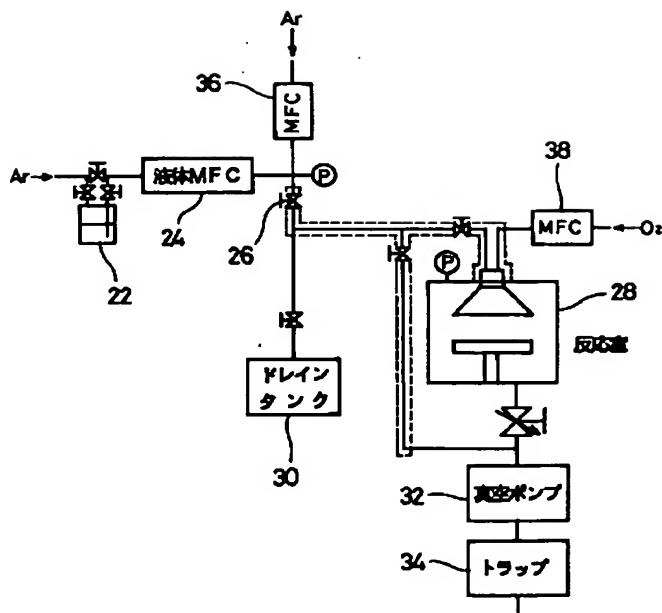
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

10

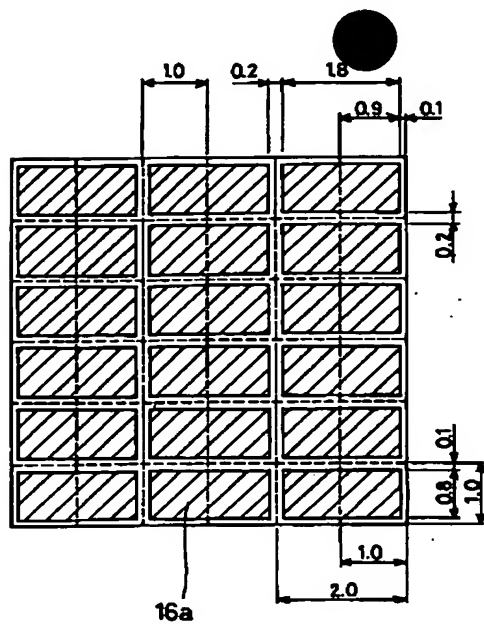
[Drawing 2]

20

[Drawing 3]

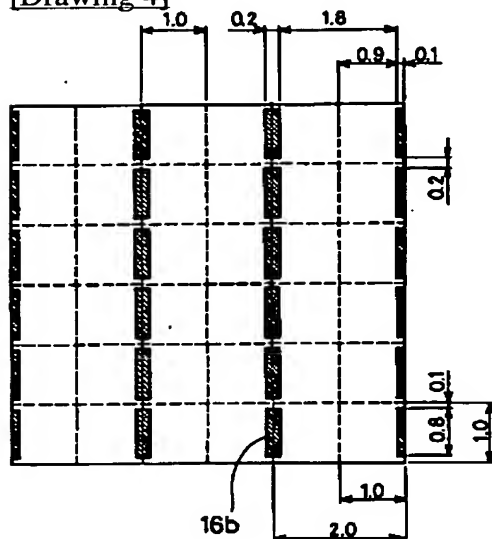
BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY



単位 : mm

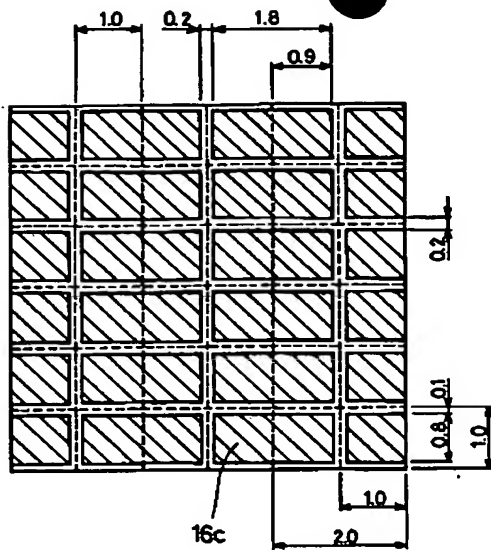
[Drawing 4]



単位 : mm

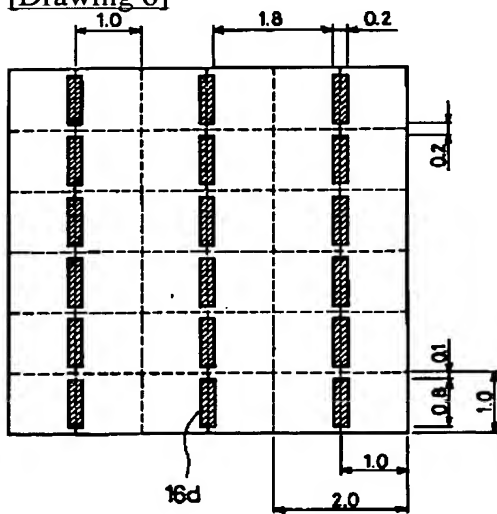
[Drawing 5]

BEST AVAILABLE COPY



単位: mm

[Drawing 6]



単位: mm

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-124056

(43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl.

H01G 4/12
C23C 16/40
H01G 4/33
H01G 4/30

(21)Application number : 10-299538

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 21.10.1998

(72)Inventor : TAKESHIMA YUTAKA

(54) THIN-FILM LAMINATED CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin-film laminated capacitor which shows satisfactory characteristics in when it also uses for an electrode base metal material which is comparatively inexpensive, and has low resistivity, and a manufacturing method of the capacitor.

SOLUTION: A dielectric thin film of this thin-film laminated capacitor contains reduction preventing agent and acceptor in main component shown by $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (where $0 \leq x \leq 1$). In a manufacturing method of the thin-film laminated capacitor, a first process forming an electrode thin film formed of a metal thin film which has one of Cu, Al and Ni as the main component on a substrate, a second process forming a dielectric thin film, where reduction preventing agent and acceptor are contained in the main component represented by $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (where $0 \leq x \leq 1$) on the electrode thin film by using a CVD (chemical vapor deposition) method, a third process which repeats the first and the second processes at least two times, and a fourth process for forming an external electrode electrically connected with the electrode thin film are included.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-124056

(P2000-124056A)

(43)公開日 平成12年4月28日(2000.4.28)

(51)IntCl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 G 4/12	3 4 9	H 0 1 G 4/12	3 4 9 4 K 0 3 0
	3 6 4		3 6 4 5 E 0 0 1
C 2 3 C 16/40		C 2 3 C 16/40	5 E 0 8 2
H 0 1 G 4/33		H 0 1 G 4/30	3 1 1 D
4/30	3 1 1	4/06	1 0 2
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 11 頁)			

(21)出願番号 特願平10-299538

(22)出願日 平成10年10月21日(1998.10.21)

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 竹島 裕

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74)代理人 100079577

弁理士 岡田 全啓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜積層コンデンサおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 比較的安価で比抵抗の小さい卑金属材料を電極に使用した場合にも良好な特性を発揮する薄膜積層コンデンサおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 本願発明の薄膜積層コンデンサの誘電体薄膜は、 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$) で表される主成分に還元防止剤とアクセプタとを含有している。また、本願発明の薄膜積層コンデンサの製造方法は、基板上にCu、AlあるいはNiのいずれかを主成分とする金属薄膜からなる電極薄膜を形成する第1工程と、電極薄膜上にCVD法で、 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$) で表される主成分に還元防止剤とアクセプタとを含有してなる誘電体薄膜を形成する第2工程と、第1および第2工程を少なくとも2回以上繰り返す第3工程と、電極薄膜に電氣的に接続した外部電極を形成する第4工程とを含む。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、

前記基板上に積層された複数の誘電体薄膜と、
前記誘電体薄膜を挟んで形成された複数の電極薄膜と、
前記電極薄膜に電氣的に接続された外部電極とを含む薄膜積層コンデンサにおいて、
前記誘電体薄膜は、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）で表される主成分に還元防止剤とアクセプタとを含有していることを特徴とする、薄膜積層コンデンサ。

【請求項2】 前記還元防止剤はCaイオンであり、前記アクセプタはMnイオンであることを特徴とする、請求項1に記載の薄膜積層コンデンサ。

【請求項3】 金属原子全量を100%としたときの、Ca原子の含有量が0.25～5モル%であり、Mn原子の含有量が0.25～5モル%であることを特徴とする、請求項2に記載の薄膜積層コンデンサ。

【請求項4】 前記電極薄膜層は、Cu、AlあるいはNiのいずれかで形成されることを特徴とする、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

【請求項5】 基板上に電極薄膜を形成する第1工程と、

前記電極薄膜上にCVD法で、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）で表される主成分に還元防止剤とアクセプタとを含有してなる誘電体薄膜を形成する第2工程と、

前記第1および第2工程を少なくとも2回以上繰り返す第3工程と、

前記電極薄膜に電氣的に接続した外部電極を形成する第4工程とを含む、薄膜積層コンデンサの製造方法。

【請求項6】 前記誘電体薄膜は、CVD原料を有機溶媒に溶解し、気化器に導入して気化した後、酸化剤で分解酸化させることにより形成される、請求項5に記載の薄膜積層コンデンサの製造方法。

【請求項7】 前記誘電体薄膜形成中に、有機溶剤に溶解したCVD原料量と酸化剤量との比率を変化させることを特徴とする、請求項6に記載の薄膜積層コンデンサの製造方法。

【請求項8】 前記誘電体薄膜形成初期の酸化剤量/原料量で表される比率を、それ以降に比べて小さくすることを特徴とする、請求項7に記載の薄膜積層コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は薄膜積層コンデンサおよびその製造方法に関し、特にたとえば、小型で比較的大容量の薄膜積層コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子部品の分野においては回路の高密度化に伴い、コンデンサ等の一層の小型化および高性能化が望まれている。従来、積層セラミックコンデンサは、以下のような製造方法により製造されていた。すなわち、まず、所定の大きさにカットされたセラミック生シート上に電極ペーストを印刷し、乾燥後この生シートを重ねて圧着等を行った後、さらに所定の大きさにカットして焼成し、焼成後、外部電極ペーストを塗布し、焼き付けて製品としていた。しかしながら、上記方法で積層セラミックコンデンサを作製する場合、セラミック原料粉末よりも誘電体層を薄くすることは不可能であり、その他誘電体層の欠陥によるショートや電極切れの問題から、厚み $3\mu\text{m}$ 以下の誘電体層を作製することは現状では困難で、積層セラミックコンデンサの小型化および大容量化には限界があった。

【0003】この問題を解決するためにスパッタリング法で誘電体部分を作製する積層セラミックコンデンサの製造方法が提案されている（特開昭56-144523号）。ここでは、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 BaTiO_3 の薄膜および電極をスパッタリング法で作製する方法が開示されている。しかしながら、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 等は、材料そのものの誘電率が低いので、コンデンサとしての容量を上げようとすると膜厚を非常に薄くする必要があり、リーク電流、絶縁耐圧等、電子デバイスとしての信頼性に問題がある。

【0004】一方、 BaTiO_3 の他、 SrTiO_3 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 等の誘電体は、材料としての誘電率は高いものの、薄膜状態で高誘電率を得るためには高酸素分圧下で成膜して薄膜の結晶性を向上させる必要がある。このため、一般的に、化学蒸着（以下、CVDと略す）法、スパッタリング法などで酸化物薄膜を作製する場合には、Pt、Ir等の耐酸化性の高い貴金属電極を使用する必要がある。しかしながら、これらの電極材料は高価なので、薄膜積層コンデンサに占める電極材料費の割合が高くなってしまい、製造コストが上昇することとなる。また、これら貴金属は、その比抵抗がAu、Ag、Cu、Al等と比べて2～6倍高いので、電極膜厚が小さくなると抵抗が高くなり、1MHz以上の高周波で使用しようするとその抵抗成分の影響で損失が大きくなるという問題もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記問題を解決するために、電極としてCu、Al等の比較的安価で比抵抗の小さい卑金属の電極材料を使用することが考えられる。しかし、その金属薄膜上に高温、高酸素分圧下で酸化物誘電体薄膜を形成すると電極の酸化が起り、結果として電極抵抗が大きくなる。さらに、この酸化が進むと電極部の剥離が生じ積層コンデンサとして機能しなくなる。一方、電極の酸化を防止するために成膜時の酸素分

圧をこれらの金属が酸化されないように低くすると、誘電特性が劣化する。これは、膜中の酸素空孔濃度が増大することが原因である。さらに、有機物を含む化合物を原料としてCVD法を用いて低酸素分圧下で成膜すると、条件によっては誘電体薄膜中に炭素が残留し、膜の誘電特性を著しく劣化させる。

【0006】それゆえに、本願発明の主たる目的は、比較的安価で比抵抗の小さい卑金属材料を電極に使用した場合にも良好な特性を発揮する薄膜積層コンデンサおよびその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明は、基板と、基板上に積層された複数の誘電体薄膜と、誘電体薄膜を挟んで形成された複数の電極薄膜と、電極薄膜に電気的に接続された外部電極とを含む薄膜積層コンデンサにおいて、誘電体薄膜は、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）で表されるペロブスカイト構造を有する主成分に還元防止剤とアクセプタとを含有していることを特徴とする、薄膜積層コンデンサである。本願発明にかかる薄膜積層コンデンサにおいて、還元防止剤はCaイオンであり、アクセプタはMnイオンであることが好ましい。また、本願発明にかかる薄膜積層コンデンサにおいて、金属原子全量を100%としたときの、Ca原子の含有量が0.25~5モル%であり、Mn原子の含有量が0.25~5モル%であることが好ましい。さらに、本願発明にかかる薄膜積層コンデンサにおいて、電極薄膜層は、Cu、AlあるいはNiのいずれかで形成されることが好ましい。

【0008】また、本願発明は、基板上に電極薄膜を形成する第1工程と、電極薄膜上にCVD法で、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）で表される主成分に還元防止剤とアクセプタとを含有してなる誘電体薄膜を形成する第2工程と、第1および第2工程を少なくとも2回以上繰り返す第3工程と、電極薄膜に電気的に接続した外部電極を形成する第4工程とを含む、薄膜積層コンデンサの製造方法である。本願発明にかかる薄膜積層コンデンサの製造方法において、誘電体薄膜は、CVD原料を有機溶媒に溶解し、気化器に導入して気化した後、酸化剤で分解酸化させることにより形成されることが好ましい。また、本願発明にかかる薄膜積層コンデンサの製造方法において、誘電体薄膜形成中に、有機溶剤に溶解したCVD原料量と酸化剤量との比率を変化させることが好ましい。さらに、本願発明にかかる薄膜積層コンデンサの製造方法において、誘電体薄膜形成初期の酸化剤量/原料量の比率を、それ以降に比べて小さくすることが好ましい。

【0009】本願発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の発明の実施の形態の詳細な説明から一層明らかとなろう。

【0010】

【発明の実施の形態】図1はこの発明の薄膜積層コンデンサの一例を示す断面図解図である。薄膜積層コンデンサ10は基板12を含む。基板12上には複数の酸化物誘電体薄膜層14と電極層16a、16b、16c、および16dとが、交互に積層されて積層体が形成されている。各酸化物誘電体薄膜層の厚み方向両側の電極層16a~16dは、交互に基板12の幅方向の両端に引き出され、2つの外部電極18に接続される。電極層16a~16d用材料として卑金属を用いる場合、通常、酸化物誘電体成膜時にCVD原料である有機化合物を分解酸化させるための酸化剤によって電極層が酸化される不都合がある。この酸化を防ぐためには、成膜初期に酸化剤量/原料溶液導入量で表される比率を小さくすることにより、電極層表面を酸化雰囲気になすことなく誘電体薄膜を得ることができる。しかしながら、この状態で作製した誘電体薄膜は酸素欠陥が多く、そのままでは良好な誘電特性が得られない。そこで、誘電体薄膜が連続膜になった後、酸化剤量/原料溶液導入量で表される比率を大きくすることによって、酸素欠陥の少ない誘電体膜を成膜すると同時に初期成膜層への酸素拡散により誘電特性の良好な酸化物誘電体薄膜層14を得ることができる。ただし、低酸素分圧下でのCVDによる酸化物誘電体/電極で表される薄膜積層体作製においては、すでに成膜されている誘電体層には上部誘電体層成膜の際に酸素が供給されにくく、結果として酸素欠陥ができやすい。そこで、誘電体層に還元防止剤としてのCaを添加することにより、この酸素欠陥の増加を防ぐことができる。また、誘電体層にアクセプタとしてのMnを添加することにより、残留した酸素欠陥付近の電荷が補償され、良好な誘電特性およびリーク特性を得ることができる。

【0011】（実施例1）電極材料としてCuを選択し、酸化物誘電体材料として $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ （以下、BSTと略す）を選択した。電極薄膜の作製方法としてスパッタリング法を用い、酸化物誘電体薄膜の作製方法としてMOCVD（Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法を用いた。図2はこの実施例で用いたMOCVD装置20を示す図解図である。このMOCVD装置20は、あらかじめ単一溶液に調整された原料溶液を貯蔵する原料容器22を含む。原料溶液は、液体マスフローコントローラー（MFC）24を介して気化器26としての流量調整バルブに送られる。また、気化器26の上流側からMFC36を介してArガスが送入される。気化器26の上流側の圧力は、900~1000 Torrに調節される。気化器26で気化した原料は、反応室28内に搬送される。気化しなかった原料は、非加熱のドレインタンク30に回収される。反応室28は真空ポンプ32によって吸引されている。真空ポンプ32にはトラップ34が接続される。成膜は以下のような手順で行った。まず、厚さ200μmのMgO基

板を準備し、図3の破線で示す部分を成膜面の反対側から深さ100 μ mまでダイシングソーを用いてハーフカットした。次に、MgO基板12上にメタルマスクを施し、RFマグネトロンスパッタ装置を使用して図3に示すパターン1の厚さ20nmのCu薄膜16aを形成した(パターン①)。次に、MOCVD装置20を用いて基板12全面に誘電体層としてのBST薄膜14を作製した。このときの成膜条件を表1に示し、その内の具体的な原料濃度を表2に示す。BSTの膜厚が約50nmに達するまでは500CCM(cc/分)のO₂流量で成膜*10

*し、その後、BSTのトータルの膜厚が約250nmに至るまで2000CCMのO₂流量で成膜した。表1、試料番号1の条件では、膜厚約50nmに達するまで25分、その後膜厚約250nmに達するまで70分を要した。その他のサンプルでは成膜時間をTi原料濃度の逆数に比例して変化させた。なお、表中において、DPMはジヒパロイルメタンの略であり、phenはフェナントロリンの略である。

【0012】

【表1】

Ba原料	Ba(DPM), (phen),
Ba原料濃度	1.014×10^{-3} mol/l
Sr原料	Sr(DPM), (phen),
Sr原料濃度	2.53×10^{-3} mol/l
Ti原料	Ti(i-OC ₂ H ₅), (DPM),
Ti原料濃度	$8.00 \sim 9.60 \times 10^{-3}$ mol/l
Ca原料	Ca(DPM),
Ca原料濃度	$0 \sim 1.60 \times 10^{-3}$ mol/l
Mn原料	Mn(DPM),
Mn原料濃度	$0 \sim 1.20 \times 10^{-3}$ mol/l
溶媒	エチレングリコールモノブチルエーテル(トキシエタノール)
キャリアガス(Ar)流量	500CCM
酸化剤	O ₂
O ₂ 流量	500又は2000CCM
気化器温度	250℃
成膜温度	650℃
原料溶液注入速度	0.4cc/分
成膜チャンバー圧力	5 Torr

【0013】

※ ※ 【表2】

試料番号	Ba原料濃度	Sr原料濃度	Ti原料濃度	Ca原料濃度	Mn原料濃度
1*	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.00×10^{-3}	0	8.00×10^{-3}
2*	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	0
3	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	3.20×10^{-5}
4	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	8.16×10^{-5}
5	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	3.20×10^{-4}
6	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	8.16×10^{-4}
7*	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	1.20×10^{-3}
8	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.32×10^{-3}	3.20×10^{-5}	8.32×10^{-5}
9	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.40×10^{-3}	4.00×10^{-4}	8.40×10^{-4}
10	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	8.80×10^{-3}	8.00×10^{-4}	8.80×10^{-4}
11*	1.014×10^{-3}	2.53×10^{-3}	9.60×10^{-3}	1.60×10^{-3}	9.60×10^{-3}

各原料濃度は mol/l, *印は本発明の範囲外

【0014】次にBST成膜面上にメタルマスクを用いて図4に示すパターンのCu薄膜16bをBSTの膜厚と同じ250nm成膜した(パターン②)。さらに、その上に図5に示すパターンのCu薄膜16cを200nm成膜した(パターン③)。そして再び、BSTを基板全面に成膜し、次に図6に示すパターンのCu薄膜16dを250nm成膜した(パターン④)。これらの手順を以下のように繰り返してBSTが11層積層されたBST/Cu積層層を得た。

MgO基板→パターン①→BST→パターン②→パター
ン③→BST→パターン④→パターン①→BST→パタ
ーン②→パターン③→BST→パターン④→パターン①
→BST→パターン②→パターン③→BST→パターン
④→パターン①→BST→パターン②→パターン③→B
ST→パターン④→パターン①→BST→パターン②→
パターン③→BST→パターン④→パターン①→BST*

*【0015】また、これとは別に、表2に示す試料番号4の原料溶液を用いてBST成膜時のO₂流量を500CCMに固定したサンプル（試料番号12）と、800CCMに固定したサンプル（試料番号13）もそれぞれ作製した。

【0016】次に、図3～図6に示した破壊部で積層体をカットし、金属電極薄膜が露出した端面にAgの外部電極18を図1に示すように塗布し焼き付けて、薄膜積層コンデンサ10を得た。このとき、カットした積層体の一部については外部電極を焼き付けず、ICPによる組成分析に供した。その結果、得られた積層体の誘電体部は表3に示す組成（金属元素のみ）であることがわかった。

【 0 0 1 7 】

【表3】

試料番号	Ba (mol%)	Sr (mol%)	Ti (mol%)	Ca (mol%)	Mn (mol%)
1 *	29.2	18.8	50.5	0	0.5
2 *	28.8	20.0	50.2	1.0	0
3	28.9	18.9	50.0	1.0	0.2
4	29.1	18.6	49.8	1.0	0.5
5	28.5	18.3	49.8	1.0	1.9
6	27.5	18.8	47.8	0.9	5.0
7 *	28.7	17.8	47.0	0.9	7.6
8	29.4	19.8	50.1	0.2	0.5
9	28.1	19.0	49.9	2.5	0.5
10	28.6	18.1	49.8	5.0	0.5
11*	28.8	18.0	49.8	9.9	0.5
12*	29.0	19.6	49.9	1.0	0.5
13*	29.0	18.5	50.0	1.0	0.5

*印は本発明の範囲外

【0018】表4に薄膜積層コンデンサ10の電気特性を測定した結果を示す。なお、静電容量および $\tan \delta$ は1kHz、100mVで測定した。また、リーク電流はDC3V印加時のものである。測定は $n=20$ の平均

値である。

【0019】

【表4】

試料番号	静電容量(nF)	$\tan \delta$ (%)	リーク電流 (A)	BDV (V)	ショート率 (%)
1*	160	17.9	5.1×10^{-7}	19	30
2*	130	2.3	9.0×10^{-8}	12	15
3	134	1.9	1.1×10^{-8}	17	5
4	137	2.0	4.3×10^{-8}	20	0
5	128	2.4	6.2×10^{-8}	22	0
6	114	2.2	5.0×10^{-8}	18	10
7*	61	2.5	1.2×10^{-8}	30	20
8	139	2.9	1.2×10^{-8}	17	10
9	112	1.9	8.9×10^{-8}	21	0
10	104	2.4	1.0×10^{-8}	17	0
11*	83	2.2	9.8×10^{-8}	20	20
12*	288	30.5	1.3×10^{-4}	15	55
13*	29	18.2	3.2×10^{-7}	>50	65

*印は本発明の範囲外

【0020】本願発明の組成範囲内であるサンプルについては静電容量：100nF以上、 $\tan \delta$ ：3%未満、リーク電流：12nA以下、ブレイクダウン電圧（BDV）：17V以上、ショート率10%以下の良好な特性を示した。しかし、Caを添加しない場合、 $\tan \delta$ が著しく上昇した。また、Mnを添加しない場合、リーク電流が3桁上昇した。さらに、CaあるいはMnを5%より多く添加した場合、静電容量が100nF未満となった。また、BST成膜時にO₂流量を変更しない場合、500CCMに固定したサンプルでは静電容量は上昇するものの、 $\tan \delta$ およびリーク電流が著しく上昇した。2000CCMに固定したサンプルでは半数以上のサンプルで剥離が生じ測定できなかった（表4で

はこれもショート率に含めた）。測定できたものは静電容量が極めて低かった。このように、この実施例によれば、膜厚0.5 μ m以下の酸化物誘電体薄膜層と、安価で比抵抗の低い金属電極を用いた膜厚0.5 μ m以下の電極層とからなる薄膜積層コンデンサについて良好な特性を得ることができる。

【0021】（実施例2）電極材料としてAlを選択し、酸化物誘電体材料としてBSTを選択した。成膜手順は実施例1と同様である。BST成膜条件は表5、その内の具体的な原料濃度は表6の通りである。

【0022】
【表5】

Ba原料	Ba (DPM), (phen),
Ba原料濃度	8.91×10^{-3} mol/l
Sr原料	Sr (DPM), (phen),
Sr原料濃度	2.49×10^{-3} mol/l
Ti原料	Ti (1-OC ₂ H ₅), (DPM),
Ti原料濃度	$8.00 \sim 9.60 \times 10^{-3}$ mol/l
Ca原料	Ca (DPM),
Ca原料濃度	$0 \sim 1.60 \times 10^{-3}$ mol/l
Mn原料	Mn (DPM),
Mn原料濃度	$0 \sim 1.20 \times 10^{-3}$ mol/l
溶媒	エチレングリコールモノブチルエーテル(トキシエタノール)
キャリアガス(Ar)流量	500CCM
酸化剤	O ₂
O ₂ 流量	500又は2000CCM
気化器温度	250℃
成膜温度	600℃
原料溶液注入速度	0.4cc/分
成膜チャンバー圧力	5 Torr

【0023】

* * 【表6】

試料番号	Ba原料濃度	Sr原料濃度	Ti原料濃度	Ca原料濃度	Mn原料濃度
14*	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.00×10^{-3}	0	8.00×10^{-3}
15*	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	0
16	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	3.20×10^{-3}
17	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	8.16×10^{-3}
18	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	3.20×10^{-3}
19	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	8.16×10^{-3}
20*	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.60×10^{-4}	1.20×10^{-3}
21	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.32×10^{-3}	3.20×10^{-4}	8.32×10^{-3}
22	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.40×10^{-3}	4.00×10^{-4}	8.40×10^{-3}
23	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.80×10^{-3}	8.00×10^{-4}	8.80×10^{-3}
24*	8.91×10^{-3}	2.49×10^{-3}	9.60×10^{-3}	1.60×10^{-3}	9.60×10^{-3}

各原料濃度は mol/l, *印は本発明の範囲外

【0024】また、実施例1の場合と同様、試料番号17の原料溶液を用いてBST成膜時のO₂流量を500CCMに固定したサンプル(試料番号25)と、800CCMに固定したサンプル(試料番号26)もそれぞれ作製した。得られた積層体についてICPによる組成分

析を行ったところ、誘電体部は表7に示す組成(金属元素のみ)であることがわかった。

【0025】

【表7】

試料番号	Ba (mol%)	Sr (mol%)	Ti (mol%)	Ca (mol%)	Mn (mol%)
14*	29.8	18.5	50.2	0	0.5
15*	29.4	18.3	50.3	1.0	0
16	29.7	18.2	49.8	1.0	0.2
17	29.1	18.6	49.8	1.0	0.5
18	28.8	18.1	49.1	1.0	2.0
19	27.8	18.4	47.9	0.9	5.0
20*	27.1	17.8	48.5	0.9	7.7
21	28.8	18.6	49.9	0.2	0.5
22	28.5	18.6	50.0	2.4	0.5
23	26.9	17.8	49.8	5.0	0.5
24*	23.9	15.7	49.9	10.0	0.5
25*	29.1	18.4	50.0	1.0	0.5
26*	29.4	18.8	49.8	1.0	0.5

*印は本発明の範囲外

【0026】表8に薄膜積層コンデンサの電気特性を測定した結果を示す。測定条件は実施例1の場合と同様である。

*【0027】

【表8】

*

試料番号	静電容量(nF)	$\tan \delta$ (%)	リーク電流 (A)	BDV (V)	ショート率 (%)
14*	147	22.8	2.3×10^{-7}	28	40
15*	107	1.5	5.1×10^{-8}	14	10
16	105	2.3	7.8×10^{-8}	20	5
17	105	1.6	6.6×10^{-8}	22	5
18	97	1.9	9.0×10^{-8}	23	0
19	93	2.2	7.1×10^{-8}	22	5
20*	47	2.1	1.0×10^{-6}	30	15
21	110	2.1	1.1×10^{-8}	21	0
22	96	2.5	6.8×10^{-8}	21	5
23	91	2.3	8.5×10^{-8}	25	5
24*	44	2.0	1.2×10^{-1}	25	25
25*	208	32.8	9.9×10^{-8}	85	40
26*	22	25.7	8.9×10^{-8}	>50	70

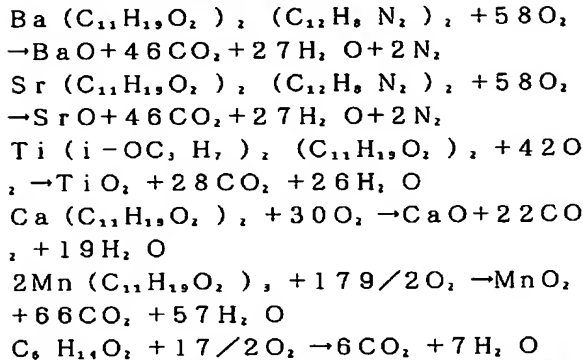
*印は本発明の範囲外

【0028】本願発明の組成範囲内であるサンプルについては静電容量：90 nF以上、 $\tan \delta$ ：3%未満、リーク電流：11 nA以下、BDV：20 V以上、ショート率5%以下の良好な特性を示した。しかし、Caを添加しない場合、 $\tan \delta$ が著しく上昇した。また、Mnを添加しない場合、リーク電流が3桁上昇した。さらに、CaあるいはMnを5%より多く添加した場合、静

電容量が50 nF未満となった。また、BST成膜時には、流量を変更しない場合、500 CCMに固定したサンプルでは静電容量は上昇するものの、 $\tan \delta$ およびリーク電流が著しく上昇した。800 CCMに固定したサンプルは、ショート率が高く、測定できたものは静電容量が極めて低かった。このように、この実施例でも、実施例1と同様の効果を得ることができる。また、電極

材料としてNiを使用した場合も同様である。

【0029】原料溶液の燃焼式



から考えると、近似的に原料の溶解によって溶液の堆積が増加しないとすれば原料溶液を完全燃焼させるためには

$$\begin{aligned} & \{ (1.014 \times 10^{-3} \times 58 + 2.53 \times 10^{-3} \times 58 + 8.16 \times 10^{-3} \times 42 \\ & + 1.60 \times 10^{-3} \times 30 + 8.16 \times 10^{-3} \times 179/4) \times 0.4/1000 + \\ & (0.4 \times 0.90075 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \text{ の比重})) / 118.17 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \text{ の分子重}) \times 17/2 \} \times 22400 = 590 \text{ cm}^3 / \text{分} \end{aligned}$$

の O_2 が必要になる。したがって、上述の実施例では、BST成膜初期は O_2 流量は約15%不足しており、その結果、生成するBSTは酸素欠陥は多いものの電極であるCu、Alの酸化は生じない。BSTが連続膜になった後、 O_2 過剰とすると酸素欠陥が少ない膜が生成すると同時に酸素欠陥の多いBST膜に酸素が拡散し、結果として、電極を酸化することなく酸素欠陥の少ない膜が得られる。

【0030】なお、ここでは2つの実施例について示したが、本願発明はこれに限定されるものではない。たとえば、BST成膜時に O_2 流量を変更するのではなく原料溶液供給量を変化させれば酸化剤量/原料溶液導用量で表される比率を変えることができ、同様の効果が得られる。また、BST成膜後期の酸化剤量/原料溶液導用量で表される比率をさらに増やすことも可能である。この*

* 場合、電極が酸化しないようにするためには初期膜の膜厚を変化させればよい。また、有機溶媒を使用しない場合でも酸化ガスとともに還元ガスを反応室に導入すれば同様の効果が得られる。基板についても、実施例では分析精度を上げるために MgO を使用した。結晶化ガラス基板、アルミナ基板、YSZ基板など、任意の基板を選択することができる。さらに、本願発明にかかる製造方法は、他の薄膜積層体構造を有する電子デバイスの製造にも応用可能なものである。

10 【0031】

【発明の効果】本願発明によれば、比較的安価で比抵抗の小さい卑金属材料を電極に使用した場合にも良好な特性を発揮する薄膜積層コンデンサおよびその製造方法を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明にかかる薄膜積層コンデンサの一例を示す断面図解図である。

【図2】本願発明にかかる薄膜積層コンデンサの製造に用いたMOCVD装置を示す図解図である。

20 【図3】電極膜のパターン①を示す平面図である。

【図4】電極膜のパターン②を示す平面図である。

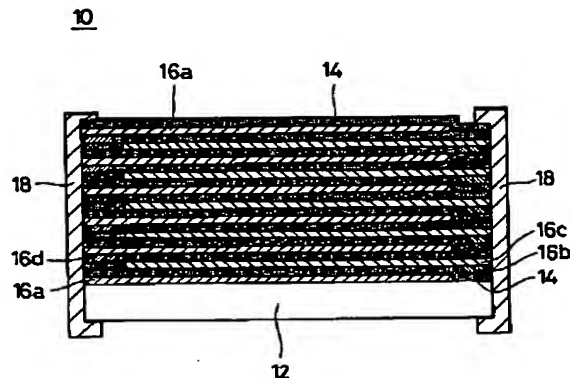
【図5】電極膜のパターン③を示す平面図である。

【図6】電極膜のパターン④を示す平面図である。

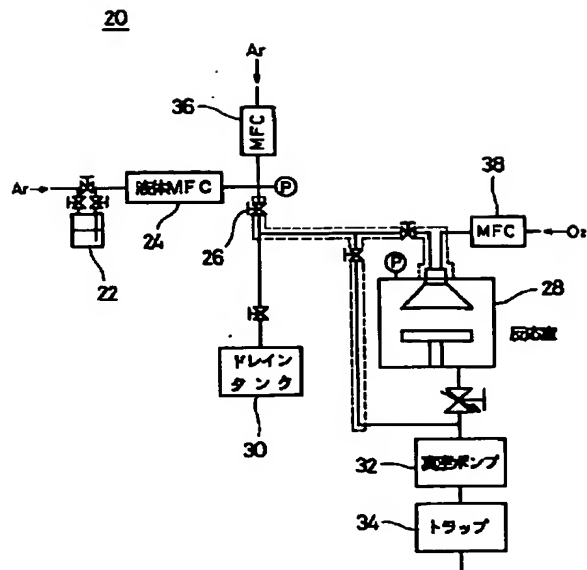
【符号の説明】

- 10 薄膜積層コンデンサ
- 12 基板
- 14 酸化物誘電体薄膜層
- 16 電極層
- 18 外部電極
- 20 MOCVD装置
- 22 原料容器
- 24 液体マスフローコントローラー
- 26 可変流量バルブ（気化器）
- 28 反応室
- 30 ドレインタンク

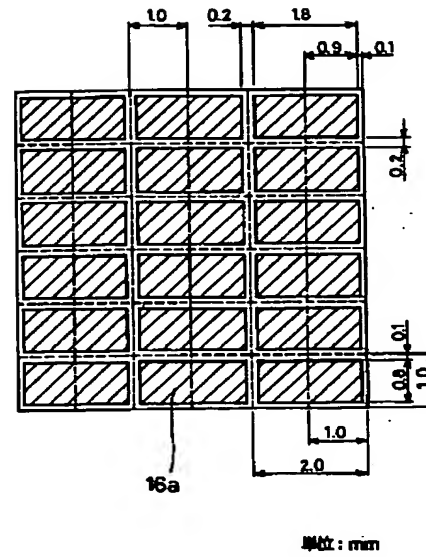
【図1】



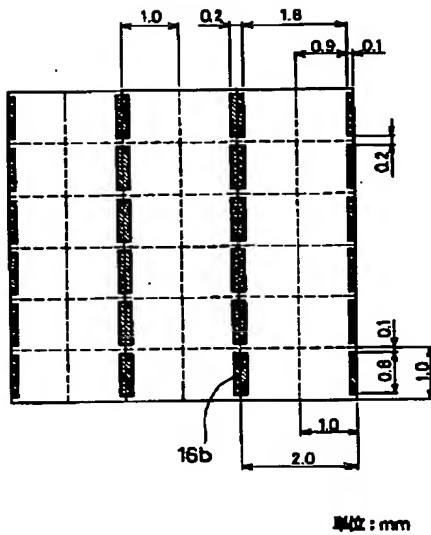
【図2】



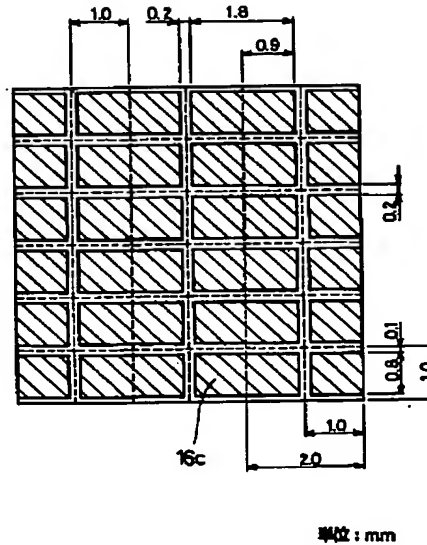
【図3】



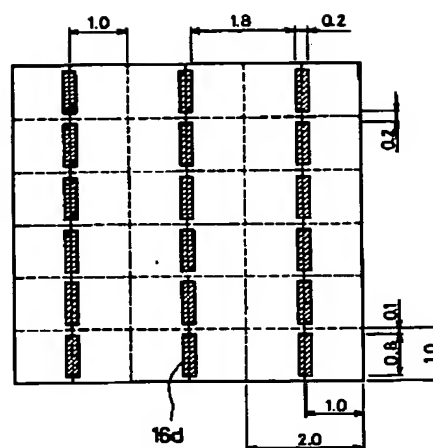
【図4】



【図5】



【図6】



単位: mm

フロントページの続き

F ターム(参考) 4K030 BA01 BA02 BA14 BA18 BA42
 BB12 CA02 JA06 LA02 LA11
 5E001 AB03 AC09 AE00 AE01 AE02
 AE03 AE04 AF00 AF06 AH01
 AH03 AH06 AH08 AJ01 AJ02
 AJ03
 5E082 AA01 AB03 BC40 EE05 EE23
 EE24 EE26 EE37 FG03 FG22
 FG27 FG42 GG10 GG11 GG28
 JJ03 JJ12 JJ23 KK01 LL03
 MM23 MM24 PP03 PP08